## **PCT**

# 世界知的所有権機関国 際 事 務 局

# 6/5

### 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 H01S 3/18, H01L 21/205, 33/00, C30B 23/02

A1

(11) 国際公開番号

WO97/11518

(43) 国際公開日

1997年3月27日(27.03.97)

(21) 国際出願番号

PCT/JP96/02663

(22) 国際出願日

1996年9月17日(17.09.96)

(30) 優先権データ

特願平7/238142

1995年9月18日(18.09.95)

特願平8/231658

1996年9月2日(02.09.96)

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 日立製作所(HITACHI, LTD.)[JP/JP]

〒101 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 Tokyo, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)

田中俊明(TANAKA, Toshiaki)[JP/JP]

〒187 東京都小平市学園西町3-6-16-106 Tokyo, (JP)

青木 茂(AOKI, Shigeru)[JP/JP]

〒354 埼玉県富士見市勝瀬3369

アイムふじみ野南二の702 Saitama, (JP)

(74) 代理人

弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.)

〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

新大手町ビル331 Tokyo, (JP)

(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO特許 (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,

ML, MR, NE, SN, TD, TG).

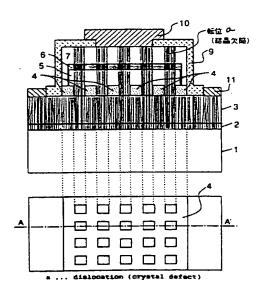
添付公開書類 国際調査報告書

(54)Title: SEMICONDUCTOR MATERIAL, METHOD OF PRODUCING THE SEMICONDUCTOR MATERIAL, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54)発明の名称 半導体材料、半導体材料の製造方法及び半導体装置

(57) Abstract

An amorphous insulator (4) is formed on a substrate (1; 1, 2, 3) and has windows where the substrate (1; 1, 2, 3) is exposed. On the exposed parts (40) of the substrate and the insulator (4), a compound semiconductor (5, 51, 52) containing at least nitrogen as a constituent is formed to form a semiconductor material (1, 5, 51, 52). A semiconductor device is fabricated by processing the semiconductor material (1, 5, 51, and 52) or a semiconductor material (6 and 7) formed on the semiconductor material (1, 5, 51, and 52).



BEST AVAILABLE COPY

2EIB-3802

**706. 4**, 18



#### (57) 要約

基板上(1;1,2,3)に一部窓明けすることにより基板を露出させた非晶 室構造を有する絶縁体(4)を形成する。窓明けにより露出した基板上(40) と絶縁体上(4)に、構成元素として少なくとも窒素を含む化合物半導体(5,51,52)を積層して半導体材料(1,5,51,52)を形成する。半導体 材料又は半導体材料上に更に半導体材料を積層した半導体材料(6,7)を加工 して半導体装置を形成する。

#### 明 細 書

### 半導体材料、半導体材料の製造方法及び半導体装置

#### 5 技術分野

本発明は、B, A1, Ga, In, T1なる所謂III 族元素の少なくとも1種とN, P, As, Sb, Biなる所謂V族元素の少なくとも1種から構成されるIII -V族化合物半導体の結晶成長に係わり、特に六方晶系(hexagonal system)の構造を有する結晶又はV族元素としてN(窒素)を含むことが要請されるIII -V族化合物(以下、窒化物半導体)の結晶を形成するに望ましい結晶成長技術に関する。

また本発明は、六方晶系構造を有する結晶又は窒化物半導体からなる半導体装置に係り、紫外光に至る波長での発光に適し又は光情報処理或は光応用計測光源 に適する半導体発光素子や半導体レーザ素子に関する。

#### 15 背景技術

近年、GaInN/GaN/AlGaN材料を用いて青色波長領域の発光を行うダイオードやレーザ素子に関する報告が、アプライド・フィジックス・レター 誌第64巻(1994年3月)、1687-1689頁(Appl. Phys. Lett., Vol. 64(1994), pp. 1687-1689)(記事1)並びに同誌第67巻(1995年9月)、1868-1870頁(Appl.

- 20 Phys. Lett., Vol. 67(1995), pp. 1868-1870 ) (記事 2)、及びジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス誌第34巻7A号(1995 年7 月)、L797-L799 頁 (Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34(1995), pp. L797-L799) (記事 3)、同誌第34巻10B 号(1995 年10月)、L1332-L1335 頁 (Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34 (1995), pp. L1332-L1335) (記事 4)並びに同誌第34巻11B 号(1995 年11月)、
- 25 L1517-L1519 頁 (Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34(1995), pp. L1517-L1519) (記事 5) に掲載されている。

この記事1乃至5に開示された半導体装置に共通することは、サファイア (A12O2) 基板上に上述の窒化物半導体からなるバッファ層を形成し、更に その上に窒化物半導体層が積層されていることである。このような構造は、特開

平4-297023号公報(並びにその分割出願たる特開平7-312350号公報とその対応米国出願たる米国特許5,290,393号公報)及び特開平4-321280号公報に開示されている。特開平4-297023号公報が教示するところによれば、サファイア基板上にGaxAll-xN(0≤x≤1)な5る第1の窒化物半導体層をこれらの融点より低温の300~700℃で形成すると、多結晶層が得られる。この多結晶層上に1000~1050℃の温度で第2の窒化物半導体層を成長させると、第2の窒化物半導体層は第1の窒化物半導体層を構成するグレイン(結晶粒)を核にエピタキシャル成長するというものである。その結果、サファイア基板上に表面状態の良い窒化物半導体のエピタキシャル膜を形成できるため、上述の多結晶層を半導体装置形成のためのバッファ層として利用することが提案されている。

ところで上述の窒化物半導体からなる半導体装置がサファイア基板上に形成される理由は、その結晶構造がGaAs等(関亜鉛鉱型の立方晶系構造を有する)と異なり、六方最密充填構造(六方硫化亜鉛又はウルツ鉱構造とも呼ばれる)であることが特公平6-101587号公報に開示されている。しかし、この公報によれば、GaNとサファイアとの格子定数差が約14%と大きいため、サファイア基板上に形成される窒化物半導体層には転位等の格子欠陥が生じ、これにより窒化物半導体層に形成される不飽和結合がドナ・レベルを形成したり又はドナとなる不純物元素を吸収することで、この窒化物半導体層を n型とし、またはこの窒化物半導体層に注入されるキャリアの寿命を縮める問題が生じている。この公報は、この問題を解決すべく基板としてキュービック・スピネル型結晶構造のMgA1。〇、やNaC1型結晶構造のMgO等を基板に採用し、その基板上に窒化物半導体層を格子整合させて形成する技術を開示する。この技術を応用した半導体レーザは、アプライド・フィジックス・レター誌第68巻(1996年4月)、252105-2107頁(Appl. Phys. Lett., Vol. 68(1996)、pp. 2105-2107)(記事6)にて報告されている。

上記従来技術によれば、六方晶系(hexagonal system)の結晶構造を有する III - V族化合物半導体又はV族元素としてN(窒素)を含むことが要請される 所謂窒化物半導体からなる半導体装置の実現性を教示しているが、その実用性を

15 開発コストの上昇も予想される。

保証するデータ(例えば、レーザ素子における連続発振時間)は十分とはいえない。特に、窒化物半導体層に発生する欠陥の密度は、本発明者らによる追試で $10^{11}$  c m $^{-2}$  と高く、少なくとも1000 時間連続して発振できるレーザ素子をこの条件で実現するのは不可能であると判断した。

- 基近Cree Research、Inc. とNorth America Phillips社との共同研究により、基板にSi C結晶を採用することで、この上に形成される窒化物半導体層の格子欠陥密度を10% cm<sup>-2</sup>迄低減し、従来に比べて輝度の高い青色半導体レーザ素子が実現できたことが、日経エレクトロニクス誌1995年12月4日号(第650号)第7頁(NIKKEI ELECTRONICS 1995.12.4 (no.650), pp.7)(記事7)に報告されている。しかし記事7によれば、窒化物半導体層の欠陥密度はレーザ素子の長寿命化には十分でなく、また欠陥密度低減にはSi C基板の結晶の欠陥密度(現在、10° cm<sup>-2</sup>)を低減することが不可欠とされる。従って、窒化物半導体層をSi C基板上に形成して半導体レーザを形成する場合、長寿命化のためには窒化物半導体層の成長のみならずSi C基板の品質向上も不可欠となり、
- また、これまで紹介した記事や公報は、発光活性層や光導波層に対して用いる 窒化物系材料の構成について言及しているが、さらに半導体レーザの横モードを 制御するための導波路や活性層形状に関しては言及していない。従って、このよ うな導波路構造に適した結晶欠陥密度の低減手法や導波路の特に活性層近傍にお 20 ける光損失の低減手法はいずれの記事又は公報においても説明されていない。 発明の開示

本発明の第1の目的は、六方晶系(hexagonal system)の結晶構造を有する III - V族化合物半導体又はV族元素としてN(窒素)を含むことが要請される 所謂窒化物半導体からなる半導体層を極めて低い欠陥密度で形成する結晶成長技 術の実現にある。「極めて低い欠陥密度」とは、上述のSiC基板を採用した技 術でも打破することが難しい10°cm<sup>-2</sup>のオーダ又はそれ以下の欠陥密度を指 す。この結晶成長技術は、作製される半導体層の欠陥密度を一様に低減する技術 のみならず、所望の領域のみの欠陥密度を低減する所謂選択的な結晶成長についても検討の対象とする。

また本発明の第2の目的は、上述の結晶成長技術を応用して作製される半導体 装置の寿命又はこの動作に係るキャリアの寿命もしくは移動度(mobility)を当 該半導体装置の実用化に十分な値に改善することにある。特に発光素子やレーザ 素子の例においては、上述の選択的な結晶成長方法に基づく導波路や活性層の形 5 状制御や、光損失を低減するに好適な光導波路の構成、及びレーザ素子における 平坦又は平滑な活性層から量子効率の高い誘導放出光を取り出すに好適な構成を 規定することにある。即ち、本発明の第2の目的の一局面が目指す技術は、青紫 色波長領域において基本横モードを安定に導波でき、低閾値かつ高効率で動作す るレーザ素子を実現するに好適な導波路や活性層構造を規定することにある。

#### 10 1. 総論

本発明者の一人は、本出願の優先権主張の基礎となる特願平 7 - 2 3 8 1 4 2 号の明細書において、次のような半導体レーザ素子を提案している。その一例を図1を参照して説明すると、(0001)C 面を有するサファイア(α-A1。O。)の単結晶基板1上に、第1の窒化物半導体層(GaNバッファ層 2, n型GaN 光導波層 3)を結晶成長させ、次に第1の窒化物半導体層上に設けた絶縁膜マスク4を形成する。この絶縁膜マスク4には四角形窓領域の周期的なパターンが設けられ、この窓領域では第1の窒化物半導体層の上面(n型GaN光導波層 3 の上面)が露出している。この状態で絶縁膜4上(窓領域では第1の窒化物半導体層上)に、第2の窒化物半導体層(n型GaN光導波層 5)が選択成長される。20 なお、図1Bは絶縁膜マスク4の平面を、図1Aは、図1BのA-A′断面を示す。

即ち、本発明者の一人が提案する半導体レーザ素子は、第2の窒化物半導体層の結晶成長の核生成領域を上述の窓領域から露出するn型GaN光導波層3の表面に限定して、その3次元的な生成密度を高めることで、第2の窒化物半導体層25をまず窓領域を埋めるように成長させ、その成長表面が絶縁膜4上面に達した段階で絶縁膜4上での成長を開始させるところに特徴を有する。第2の窒化物半導体層は、個々の窓領域から突出した部分の表面が絶縁膜4上面に対して平行方向並びに垂直方向に延伸するように成長するため、窓領域を略同一の面積で且つ周期的に(或いは略等間隔で)設けると、隣接し合う窓領域から夫々延伸してきた

結晶層が略同時に絶縁膜4上で合体する。これにより、第2の窒化物半導体層を 平坦な成長面を有する結晶層として絶縁膜4上に形成し、また絶縁膜マスクを用 いない通常のバルク成長に比べて第2の窒化物半導体層の結晶粒界や結晶欠陥を 低減する効果を奏する。

5 本発明者は、上述の本発明の半導体レーザ素子を絶縁膜にSiO₂を用いて数ロット作製し、これを結晶成長方向に薄片化して透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。半導体レーザ素子は、サファイア(α-Al₂O₃)単結晶基板の(0001)C面上に第1の窒化物半導体層、目空き部(窓領域)を有する絶縁膜、第2の窒化物半導体層を順次積層して作製した。また、絶縁膜の目空き部には第102の窒化物半導体層の一部が形成され、目空き部の底部にて第1の窒化物半導体層に接合している。この半導体レーザ素子の所謂断面TEM像から、次の知見を得た。

知見1:SiO₂膜(絶縁膜)上で成長した第2の窒化物半導体層の結晶欠陥 密度は10°~10° cm⁻²の範囲かこれよりも低い。これに対し、SiO₂の 目空き部にて第1の窒化物半導体層の上面から成長した第2の窒化物半導体層の 結晶欠陥密度は、これまで報告されているような10°~10′′cm⁻²のレベルである。目空き部で成長した第2の窒化物半導体層に見られる欠陥(転位)の殆どはサファイア基板の界面で発生し、第1の窒化物半導体層を貫通してこの層に入り、そのごく一部がSiO₂上に形成された第2の窒化物半導体層に侵入していることである。換言すれば、SiO₂上の第2の窒化物半導体層に見られる欠陥はSiO₂の目空き部から離れるにつれて急激に減少している。この欠陥の発生は、図1に破線で模式的に示される。

本発明者は、知見1を図2に示す六方晶系結晶の単位構造に照らし、絶縁膜に 目空き部を設けて窒化物半導体結晶成長の核の形成を制限し、その核生成密度を 25 高めて形成した窒化物半導体レーザ素子について次のように考察した。

六方晶系結晶の1種である六方硫化亜鉛(ウルツ鉱)構造を有する結晶の成長には、欠陥はc軸方向に選択的に延伸し、これ以外の軸方向には増殖しないという特徴がある。目空き部及び絶縁膜上で成長した第2の窒化物半導体層は電子線回折パターンからともにウルツ鉱構造の結晶であることが確認されたが、ウルツ

鉱構造に特徴的な c 軸方向に延伸する欠陥は絶縁膜上の窒化物半導体層には殆ど見られない。第2の窒化物半導体層を目空き部側壁上に延伸する仮想界面(図1A,1Bに点破線で示す)で2つの領域に分けると、絶縁膜上の領域の欠陥は略全て目空き部側の領域の欠陥を仮想界面にて継承している。従って、絶縁膜上の領域は仮想界面から c 軸に対して略垂直方向に成長する(即ち、ホモエピタキシャル成長)と仮定すれば、その領域の欠陥密度の低さは c 軸方向以外には欠陥が増殖しないウルツ鉱構造の結晶成長の性質によるものと説明できる。

そこで、本発明者は次の結論を得た。

結論1:窒化物半導体の結晶は、絶縁膜の目空き部にて結晶構造を有する領域 の表面から当該表面の原子配列に倣って縦方向(即ち、当該表面に対し垂直方 向)に延伸するように成長し、絶縁膜上にて目空き部から突出して成長した窒化 物半導体の側面を新たな成長界面として横方向(即ち、当該絶縁膜上面に略平行 な方向)に成長する。換言すれば、窒化物半導体の結晶成長は、絶縁膜の目空き 部と当該絶縁膜上とで異なる態様を選択的に示す所謂選択性結晶成長であり、ま 15 た後者の場合、実質的にホモエピタキシャル成長である。

ここで、c軸とは六方晶系の結晶の単位構造(unit cell)の原子配列を規定する座標軸(結晶軸と呼ばれる)であり、図2においてはcと記した矢印線(単位ベクトル)として表記される(a i 軸、a i 軸、a i 軸も同様に表記)。図2では、III 族原子(Ga, Al等)を白丸で、V族原子(N, As等)を黒丸で20 示している。六方晶系の結晶面は、これら単位ベクトルにより規定される指数(a1,a2,a3,c)で標記され、その一例は図2に示すとおりである。サファイアも窒化物半導体と同じく六方晶系の結晶構造を有するため、その(0001)C面はc軸に直交する結晶面であることは図2から明らかであろう。なお、六方晶系の結晶構造におけるa i 軸及びa i 軸は a軸及びb軸とも標記され、この標記に基づきa 軸、b軸、c軸は通常[100]、[010]、[001]なる指数[a,b,c]として表されることもある。以上、六方晶系の結晶構造に関して基礎的な説明を加えたが、図2を参照してみれば、上述の第1の窒化物半導体層が同じ六方晶系のサファイア結晶基板の(0001)面上にc軸方向にエピタキシャル成長していることが理解できよう(このように成長した第1の窒化物半導体層の結晶は、サファイア基板に対し

c 軸配向しているという)。

本発明者は、結論1に基づき窒化物半導体の選択成長の本質を更に検討するため、目空き部を有する絶縁膜の結晶構造(非晶質又は単結晶)及び構成元素とこの絶縁膜を覆うように形成される窒化物半導体の結晶性について調べた。この調 査にあたり、図3A~3Eに示すようにサファイア基板1の(0001)C 面上に目空き部40を有する絶縁膜4を形成又は接着し、上述の半導体レーザ素子と同様に目空き部に核形成領域を制限して絶縁膜上に窒化物半導体結晶5を成長させた。 絶縁膜や窒化物半導体の組成をロット毎に変えた結果、次の知見を得た。

知見2:絶縁膜が非晶質の $SiO_2$ 、 $Si_3N_4$ ( $SiN_4$ )、 $SiO_2$ : 10  $P_2O_5$  (PSG)、 $SiON及びTa_2O_5$  では、絶縁膜上に形成された窒化物半導体層に見られる欠陥は目空き部から離れるにつれて急激に減少していた。また絶縁膜上に形成された窒化物半導体層における結晶欠陥密度は、 $10^4$  ~  $10^5$  cm<sup>-2</sup>の範囲又はこれ以下であった。

知見3: 絶縁膜が結晶構造を有するSiCやBaTiO。では、窒化物半導体 15 層の成長が目空き部(サファイア基板上)と同時に絶縁膜上でも開始した。窒化 物半導体層の成長面は窓領域の有無を反映した凹凸を有し、絶縁膜上にも目空き 部に匹敵する密度(10%~10<sup>11</sup>cm<sup>-2</sup>の範囲)で結晶欠陥が発生した。

知見4:さらに、サファイア基板の表面をGaイオン照射で部分的に非晶質化し、この表面上に窒化物半導体層を成長させたところ、結晶構造が維持された表 20 面と略同時に非晶質化表面でも結晶成長が開始した。非晶質化表面上に形成された窒化物半導体層の結晶欠陥密度は結晶構造を有する表面上に比べて低いながらも、SiO2 膜上の窒化物半導体層で得られた結晶欠陥密度に比べて劣る (106~108 cm<sup>-2</sup>) ことが判明した。

以上の実験では、いずれの場合も目空き部にて成長した窒化物半導体層に 25 10°~10<sup>11</sup>cm<sup>-2</sup>の範囲の密度の欠陥が見られた。なお、この実験について は、発明の実施の形態にて詳述する。

本発明者は、これらの知見2~4から次の結論を得た。

結論 2: 窒化物半導体の結晶は、下地となる絶縁膜が非晶質であると欠陥が延伸しにくい所謂 c軸に垂直な方向への成長が活発となる。逆に絶縁膜が結晶構造

を有する場合、窒化物半導体の結晶成長は絶縁膜表面の原子配列に規定されたへ テロエピタキシャル成長となる。即ち、窒化物半導体結晶の欠陥の低減には、そ の絶縁膜上における原子配列に対する当該絶縁膜の原子配列の影響を除くことが 不可欠であり、従って絶縁膜は非晶質構造であることが要請される。

5 さらに本発明者は結論2を検証するために、一様且つ略平坦に形成された非晶質の絶縁膜表面の中央にGa原子の微小な液滴を付着させ、これをアンモニア雰囲気にて成長温度1030℃に加熱した。この実験の詳細は発明の実施の形態の総論で後述することにして、ここでは結果を述べる。この実験では、絶縁物上での結晶成長機構を明らかにするために、絶縁膜としてシリコン単結晶基板表面を10 酸化して形成された非晶質SiO₂膜101を用い、このSiO₂膜に上述の目空き部を設けずに窒化物半導体を成長させた。この実験結果から、次の知見を得た。

知見 $5:Ga原子の液滴を形成した領域に鏡面を有する微結晶が形成された。 さらに非晶質<math>SiO_2$ 膜の温度を成長温度1030  $\mathbb{C}$ に保ち、アンモニア雰囲気 でトリメチルガリウム(TMG)のガスを供給すると、上述の微結晶を中心に六角柱型の単結晶が徐々に成長した。この単結晶の断面をTEM観察したところ、結晶中に見出された欠陥の密度は上述の選択性成長の値( $10^4 \sim 10^5$  c  $m^{-2}$ )を遥かに下回り、ロットによっては実質的に無欠陥とみなせるものもあった。

- 20 本発明者は、上述の実験及びこれから得た知見5に基づき絶縁物上での窒化物 半導体の結晶成長機構を図4A~4Eに示すモデルとして解釈した。なお図4A ~4Eのモデルでは、Ga原子(III 族元素)を白丸、N原子(V族元素)を黒 丸で示し、また夫々の原子の移動方向を丸に添付した矢印で示した。以下に、本 発明者の見解を詳述する。
- 25 本発明者の解釈によれば、非晶質の絶縁膜上におけるN原子及びGa原子は安定な状態を求めて活発に動き回る。これは、アトミック・マイグレーション (atomic migration) というシリコンの最表面においてテラス状のステップを形成するSi原子の挙動に共通する。本実験では、非晶質の絶縁膜上にGa原子を液滴として固定した(図4A)が、この状態でアンモニア雰囲気に曝すと、雰囲

気より供給されるN原子が絶縁膜上に付着し、Ga原子の液滴に辿りつく。上述のように、III 族元素の<math>Ga原子に対して最外殻電子を補完し合うV族元素のN原子は、<math>Ga:N=1:1なる化学量論比のペアを組む、即ち化合物を形成することで安定化する(図4B)。

5 さらに、絶縁膜の温度をGaNの単結晶が成長するに最適な温度にすると、Ga液滴に集まるN原子は化合物の安定性を高めるために互いに規則的な配列を構成し、これにより上述の微結晶を形成する(図4C)。この状態では、絶縁膜上においてGaN結晶を形成に関与しない余剰のN原子が存在するが、ここでTMGを供給すると絶縁膜上に存在するGa原子数とN原子数との比が上述の化学10 量論比に近づく。但し、Ga原子もN原子も絶縁膜上において速い速度で動き回るので、これらが相互に衝突する確率は絶縁膜上に固定されたGaNの結晶に衝突する確率に比べて無視できるほどに低い。従って、アンモニア雰囲気とTMGから供給されるN原子及びGa原子の全ては実質的にGaNの結晶の成長に関与する(図4D)。その結果、GaN微結晶の全ての結晶面において結晶成長が進15 行し、GaN単結晶は六角柱状の形状を保ちつつ肥大化する(図4E)。以上の流れから明らかなように、絶縁膜上での窒化物半導体結晶の直接成長は、絶縁膜上に液滴として供給されたGa原子を核として開始される。

以上の解釈に基づいて、本発明者は次の結論を得た。

結論 3: 窒化物半導体層は上述の選択性結晶成長に依らずとも、非晶質構造の 絶縁膜上に直接成長させることが可能である。この場合、絶縁膜上に結晶成長の 核を形成することが必要であるが、この核はIII 族元素の原子だけで十分である。 結論 3 は、絶縁膜上に結晶成長の核を供給しない限り新たな結晶成長は生じな いことを示唆する一方、非晶質構造の絶縁膜表面に存在する原子の種類により予 期せぬ結晶成長が生じ得ることも示唆する。即ち結論 3 に依れば、上述の知見 4 25 として得られた非晶質化したサファイア基板表面上における窒化物半導体層 の成長が、結晶構造が維持された表面と略同時に開始し、その結晶欠陥密度 はSiO。膜上に成長した窒化物半導体層に比べて高い事実が次のように矛盾無 く説明できるのである。

まず、結晶成長が非晶質化部分と結晶部分とで略同時に生じた原因は、非晶質

化表面に存在するサファイアの構成元素たるA1原子がIII 族元素として窒化物 半導体層の核を形成するためであり、換言すればA1原子が知見5に記したGa 原子の液滴と同じ役割を演じるのである。この結果、非晶質構造の絶縁膜たるサ ファイアの非晶質化表面上に不規則な配置で微結晶が生じ、これから成長する単 5 結晶領域同志が結晶成長時間に対して個々別々に合体を起こすことで単結晶領域 間に予期せぬ応力が生じるものと考えられる。特に絶縁膜表面の僅かな起伏は、 単結晶領域間のc軸の配向角度の差として現れるため、一方の領域の結晶成長方 向が他の領域の結晶に食い込むように進み、これにより双方の領域間において結 晶欠陥を誘起する応力が発生する。従って、非晶質化部分上の窒化物半導体層に 10 は、結晶部分上の(即ち、格子不整合の影響を受けた)窒化物半導体層程でない にしても、多数の結晶欠陥が見られる。

以上のことから、非晶質の絶縁膜上での窒化物半導体層の直接成長に際しては、 絶縁膜表面におけるIII 族元素の分布を制御することが重要であり、望ましくは 絶縁膜はIII 族元素を構成元素として含まない材料で形成すべきことが明らかと なった。換言すれば、非晶質絶縁膜を構成する材料の組成は、その上に形成され る半導体層のそれと異なることが望ましく、更に詳しくはIII 族元素を構成元素 として含まないことが望ましい。また、上述の検討は窒化物半導体即ちB、A1、 Ga、In、T1なるIII 族元素の少なくとも1種とN、P、As、Sb、Bi なるV族元素の少なくとも1種から構成される所謂III -V族化合物半導体であ 9且つV族元素としてN(窒素)を含む半導体結晶について行ってきたが、また 所謂III -V族化合物半導体であり且つ六方晶系(hexagonal system)の構造を 有する半導体結晶についてもこれらの検討結果をフィードバックできるものと本 発明者は判断した。

以上の検討結果に基づき、本発明者は新たな構成を有する半導体材料及びその 25 製造方法を以下に提案する。ここでいう半導体材料とは、半導体装置の構造中に 採用されるものに限らず、例えばその上部に半導体装置を形成するための基体を 含む。

半導体材料1:構成元素として少なくとも窒素を含む化合物半導体の結晶からなる第1の領域と非晶質構造の絶縁体からなる第2の領域を有し、第1の領域の

少なくとも一部は第2の領域上に成長されていることを特徴とするもの。

半導体材料 2: 六方晶系の結晶構造を有する化合物半導体からなる第1の領域 と非晶質構造の絶縁体からなる第2の領域を有し、第1の領域の少なくとも一部 は第2の領域上に成長されていることを特徴とするもの。

5 以上の半導体材料に関し、第1の領域の上記第2の領域上に成長された部分の 結晶中に存在する欠陥密度は10° cm<sup>-2</sup>以下であることを特徴とするもの。ま たは以上の半導体材料に関し、第1の領域を構成する化合物半導体はIII 族元素 とV族元素から構成されていることを特徴とするもの。

半導体材料の製造方法1: 非晶質構造の絶縁物表面において構成元素として 10 少なくとも窒素を含む化合物半導体の結晶を成長させる工程を含むことを特徴と するもの。

半導体材料の製造方法2:非晶質構造の絶縁物表面においてIII 族元素とV族元素から構成される化合物半導体の六方晶系構造の結晶を成長させる工程を含むことを特徴とするもの。

15 以上の半導体材料の製造方法に関し、絶縁物は六方晶系構造の結晶基板の上部 に形成され、且つ目空き部を有することを特徴とするもの。

なお、上述の半導体材料及びその製造方法は、現在、緑色から紫外線領域までの波長の光を放出する発光素子の材料として注目されている窒化物半導体、即ち III 族元素(とりわけ、Ga, Al, In)の少なくとも1種とN(窒素)元素 20 か構成される六方晶系の結晶構造を有する材料を低欠陥密度で提供する技術として有望である。

#### 2. 半導体装置への応用

本発明者は、上述の半導体材料の製法技術により実現される半導体装置の構成を提案する。即ち、従来窒化物半導体をヘテロエピタキシャル成長により積層して製造される半導体装置において、このヘテロエピタキシャル成長に必然的に起因する半導体装置の構造的な問題を上述の横方向ホモエピタキシャル成長技術を組み合わせることにより回避できる新たなる構成の半導体装置を本発明により提供する。

ここでは本発明を半導体装置の一例である、半導体光素子(半導体レーザ素子、

光変調器、光スイッチを含めた素子の総称)に適用した場合について、その概要を説明する。本発明による半導体光素子の基本的な特徴は、光学的領域(光の放出、吸収、閉じ込め又は導波に係る領域の総称で、活性層や光導波路を含む)となる半導体層を非晶質の絶縁層上部に形成したところに大きな特徴を有する。即5、光学的領域となる半導体層自体又はその下地となる半導体層を上述の横方向ホモエピタキシャル成長技術により形成することで、当該結晶層に発生する欠陥密度を低減するものである。素子作製のプロセスで見れば、基板主面上にヘテロエピタキシャル成長を繰り返して光学的領域を形成する従来の技術に対し、本発明は基板主面上部に目開き部を有する絶縁膜を形成し、当該絶縁膜上で半導体層をホモエピタキシャル成長した後に当該ホモエピタキシャル層又はこの上部にヘテロエピタキシャル成長した半導体層として光学的領域を形成するところに特徴を有する。

上述のように、非晶質構造の絶縁物からなる領域(例えば、絶縁物基体)上で生じる窒化物半導体の横方向の結晶成長において、異なる領域から夫々横方向に15 成長してきた半導体結晶は当該絶縁物領域又は基体上にて横方向に合体する。そこで、この絶縁物領域を目空き部を有するマスク状の絶縁膜として形成し、これにより当該絶縁膜上における窒化物半導体結晶の成長を制御することにより、絶縁膜上に形成される窒化物半導体層に生じる転位等の結晶欠陥を格段に低減できる。このように絶縁膜上に形成された窒化物半導体層又はその上面にエピタキシャル成長された半導体層で光学的領域を形成することを特徴とする本発明の半導体光素子では、光学的領域に発生する結晶欠陥密度が10°~10°cm<sup>-2</sup>の範囲かそれよりも小さい範囲に抑えられる。因みに、格子定数の異なる結晶基板(例えばサファイア基板)上に窒化物半導体の結晶を逐次へテロエピタキシャル成長して光学的領域を形成する従来の半導体光素子では、光学的領域に生じる結25 晶欠陥密度が10°~10°cm<sup>-2</sup>である。

本発明による光学的領域の結晶欠陥低減は、結晶欠陥に因る光の散乱損失や発 光に寄与するキャリアの寿命低下の問題を一挙に解消する。特に光導波路の結晶 欠陥の低減は、誘導放出光の共振増幅における散乱による光学利得の損失を抑制 するため、低閾値高効率動作を確保できる。 また光学的領域と電極との間に設けられる半導体層(以下、コンタクト層)を 絶縁膜上部にホモエピタキシャル成長させれば、コンタクト層へのp型又はn型 の不純物ドープ量を増大できる。従ってコンタクト層への不純物ドープによるキャリアの発生も容易になり、n型及びp型キャリア濃度を従来困難とされた 10<sup>18</sup>~10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>オーダの高い値にまで設定できる。その結果、例えば半導 体レーザ素子ではコンタクト層の抵抗低減により光導波層から発光活性層へ向け て高い密度のキャリア注入が可能となり、発光利得向上、ひいては低閾値高効率 動作が達成できる。

本発明の半導体光素子の効果を高めるにあたり、以下に述べる導波路構造の採 10 用は有効である。公知の導波路構造として、電流狭窄層によって利得が得られる 発光活性層の領域を制限した利得導波型構造と、リッジストライプ構造や埋め込 みヘテロ構造 (BH構造(Buried Heterostructure)) 等のストライプ構造によっ て発光活性層の横方向に屈折率差を設けた屈折率導波型構造がある。とりわけ、 屈折率導波型構造は横モードを基本として安定に導波できるので低閾値高効率動 15 作には非常に重要である。本発明では、上述の導波路で規制される実質上の光学 的領域(即ち、キャリア注入や電界印加がなされる部分)を絶縁膜上方に設定す ることで低欠陥密度の半導体結晶から成る光導波層や発光活性層に集中的にキャ リア注入や電界印加を行うことで、注入キャリア量に対する発光効率や電界強度 による光の変調効率を高める。ここで述べた導波路構造は、光学的領域の上部、 20 下部又はその内部 (光ガイド層やクラッド層中) のいずれに形成してもよい。こ れにより、低欠陥密度で高品質な結晶層からなる導波路構造の形成と同時に基本 横モードで安定にレーザ光を伝搬させる屈折率導波構造を実現できるため、低閾 値高効率で動作する半導体レーザを達成できる。また、半導体レーザ素子におい てはレーザ共振器方向に延伸するストライプとして設けることを推奨するが、そ 25 の形状を限定するまでもない。さらにストライプ状の電流狭窄層や屈折率差形成 層は、半導体層をエッチング加工して形成してもよいが、これに代えて目開き部 を有する絶縁膜を新たに形成してもよい。この場合、ストライプ形状のパターン を有する絶縁膜をマスクに更に半導体層を選択成長することで、屈折率導波型構 造を容易に実現できる。

さらに、光学的領域を構成する半導体層の結晶性を高めるために、当該光学的 領域を挟むようにダミーの選択的結晶成長を行うことが推奨される。例えば、よ り高品質な結晶層からなる導波路層を構成するために、選択成長で導波路構造を 作製するためのパターン(目開き部)の両側にダミーパターンが形成された有す る絶縁膜マスクを用いる。これにより、中央部での導波路形成における異常成長 を回避して、当該導波路の結晶性や形状制御性を格段に向上する。また、導波路 上部に形成される電極からダミーパターンに成長された結晶層に電流を注入しな いように構成することで、素子の低閾値高効率動作を一層図ることができる。

本発明の半導体光素子を作製する単結晶基板は、上述のサファイア基板に限定 されない。サファイア基板に代わる新たな単結晶基板を用いるときの注意事項について、以下に説明する。例えば六方晶系Wurtzite構造の単結晶基板を用いたときに、基板面方位を(0001)C 面としておく。この基板上においてストライプ構造を作製するときには、該基板の(11-20) A 面に垂直であるか平行である方向に合わせて上記絶縁膜マスクパターンを設定することにより、矩形状断面を有する個 個の導波路結晶層を合体させて一つの大きな導波路構造を選択成長技術によって容易に作製することができる。また、立方晶系Zinc Blende 構造の単結晶基板を用いたときには、基板面方位を(111) 面としておく。この基板上にストライプ構造を作製するときには、該基板の(110) 面に垂直であるか、(1-10)面に垂直である方向に絶縁膜マスクパターンを設定することにより、上記と同様な結晶形状を 有する導波路構造を作製することが可能である。

本発明の半導体光素子は、ホモエピタキシャル成長の下地となる絶縁膜に設ける目開き部の形状により、多種の素子を実現できる。まず、絶縁膜の目開き幅を活性層横方向に対して、一次元的或いは二次元的に量子化させることにより、レーザ素子の低閾値動作に有利な量子細線や量子箱構造とした発光活性層とすることができる。また、目開き部を複数の平行ストライプとして形成し、各ストライプ間に選択成長された半導体層(活性層)の夫々から発振する光の位相整合条件を整えることで、フェーズド・アレー構造の半導体レーザ素子を構成し、これにより基本横モードで高出力動作を達成できる。

以上、本発明の半導体装置を半導体光素子を例に説明したが、上述の光学的領

域をスイッチングされるキャリアが流れる領域に置き換えて、例えば電界効果型 トランジスタを構成してもよい。電界効果トランジスタの場合、キャリアを動作 させるための所謂チャネルとなる半導体層を絶縁膜上部に形成することが望まし く、このチャネルに形成されるソース領域、ゲート領域、ドレイン領域などを絶 5 緑膜上部に形成すると更に効果的である。好ましい素子構成の一例における特徴 を述べると、一様に形成された(換言すれば、目開き部のない)非晶質且つ絶縁 性の領域の上部にチャネルとなる半導体領域を介して、ソース電極、ゲート電極、 及びドレイン電極が並んで形成される。このような半導体装置の構成は、特にチ ャネル領域の結晶欠陥密度の影響を受けやすい高電子移動度トランジスター (HEMT:High Electron Mobility Transistor )に採用すると効果的である。 10 以上の検討結果に基づき、本発明者は新たな構成を有する半導体装置を以下に 提案する。ここでいう半導体領域は、特に断りのない限り窒化物半導体材料又は 六方晶系の結晶構造を有する化合物半導体材料で形成されるものとする。いずれ の半導体材料も、その詳細な規定は総論で述べたとおりである。また絶縁性領域 15 は、非晶質構造を有し且つ電気的絶縁性を示す材料から成る基体又は層(膜)と 定義し、特に断りのない限り目空き部(即ち、結晶構造を有する領域が露見する 領域)は形成されないものとする。この条件を満たすものであれば如何なる材料 でも絶縁性領域は構成できる。

半導体装置 1:絶縁性領域上部に光学系となる半導体領域を形成したもの。光 20 学系とは上述の光学的領域を指す。レーザ素子においては、レーザ光発振のため の共振器構造を絶縁性領域上に納めることが望ましい。この半導体装置構成は、 半導体レーザ素子のみならず、発光素子(LED)、光伝送路、光変調器等、所 謂半導体光素子全般に採用できる。

半導体装置 2: 絶縁性領域上部に禁制帯幅(エネルギー・ギャップ)の異なる 25 半導体層からなる半導体領域を形成したもの。この半導体領域を構成する半導体 層とは、第1の半導体層と、その上下に形成され且つ第1の半導体層より禁制帯 幅の大きい第2の半導体層とを含む。第1の半導体層は、キャリアを注入するか、 閉じ込めるか、又は発生させるかのいずれかに利用される。また第2の半導体層 は、第1の半導体層におけるキャリア注入やキャリア閉じ込め等を助長するもの である。この半導体領域は、第1の半導体層の厚みを電子のド・ブロイ波長以下とした所謂量子井戸構造としても良く、また夫々の半導体層を第2、第1、第2、第1…、第2、第1、第2の順に繰り返して多重量子井戸構造を構成してもよい。この装置構成は、半導体光素子のみならず、電界効果型トランジスタや、スイッ5 チング素子及び論理演算デバイスにも応用できる。また、第2の半導体層の組成又は禁制帯幅を第1の半導体層の上下で異ならせてもよい。この構成は、電界効果トランジスタを実現する上で効果的であり、この場合ゲート電極に対して反対側の第2の半導体層を省くこともできる。

以上のいずれの半導体装置も、既存の半導体製造装置で作製する場合、上述の 10 絶縁性領域を結晶構造を有する領域上、即ち結晶基板上や結晶層(膜)上に形成 するとよい。

#### 図面の簡単な説明

図1Aは、本発明による半導体レーザ素子の素子構造の縦断面(図1BのA-A'断面)を示す図である。

- 15 図1Bは図1Aの半導体レーザ素子の絶縁膜上面を示す図である。
  - 図2は、六方晶系の結晶構造の単位構造を示す図である。
  - 図3A~3Eは、本発明の結晶成長技術1に関して結晶成長を時系列的に示す 図である。
- 図4A~4Eは、本発明の基本概念に係る非晶質構造の絶縁膜上でのGaN結 20 晶成長を時系列的に示す図である。
  - 図5A~5Dは、本発明の結晶成長技術2に関して結晶成長を時系列的に示す 図である。
  - 図 6 Aは、本発明の結晶成長技術を応用した半導体装置の量産プロセスを説明 する図である。
- 25 図 6 B は半導体装置の一完成例の縦断面図である。
  - 図6 Cは、半導体装置の他の完成例の斜視図である。
  - 図7Aは、本発明の実施例1の半導体光素子の縦断面の一例を示す図である。 図7Bは図7Aの素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図をである。
  - 図7 C は素子の他の例の縦断面図である。

- 図8Aは、本発明の実施例2の半導体光素子の一例の縦断面図である。
- 図8Bは、図8Aの素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図である。
- 図8Cは、素子の他の例の縦断面図である。
- 図9Aは、本発明の実施例3の半導体光素子の一例の縦断面図である。
- 5 図9Bは図9Aの素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図である。
  - 図9 Cは絶縁膜マスクの他の例の上面図である。
  - 図10Aは、本発明の実施例4の半導体光素子の一例の縦断面図である。
  - 図10Bは、図10Aの素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図である。
  - 図11Aは、本発明の実施例5の半導体光素子の一例の縦断面図である。
- 10 図11Bは、図11Aの素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図である。
  - 図12Aは、本発明の実施例7の半導体光素子の一例の縦断面図である。
  - 図12Bは、図12Aの素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図である。
  - 図13Aは、本発明の実施例8の半導体光素子の一例の縦断面図である。
  - 図13 Bは、図13 Aの素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図である。
- 15 図13 Cは、素子の他の例の縦断面図である。
  - 図14Aは、本発明の実施例9の半導体光素子の一例の縦断面図である。
  - 図14 Bは、素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図を示す。
  - 図15Aは、本発明の実施例10の半導体光素子の一例の縦断面図である。
  - 図15Bは、図15Aの素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図である。
- 20 図15 Cは、素子の他の例の縦断面図である。
  - 図16Aは、本発明の実施例11の半導体光素子の一例の縦断面図である。
  - 図16Bは、図16Aの素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図である。
  - 図16 Cは、素子の他の例の縦断面図である。
  - 図17Aは、本発明の実施例12の半導体光素子の一例の縦断面図である。
- 25 図17日は、図17日の素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図である。
  - 図17 Cは、素子の他の例の縦断面図を示す。
  - 図18Aは、本発明の実施例14の半導体光素子の一例の縦断面図である。
  - 図18 Bは、素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図である。
  - 図18 Cは、素子の他の例の縦断面図を示す。

図19は、透過電子顕微鏡(TEM)により撮影された図3Dに相当する写真である。

図20は、走査電子顕微鏡(SEM)により撮影された図5Cに相当する写真である。

#### 5 発明を実施するための最良の形態

#### 1. 総論

まず、本発明の基本概念たる半導体結晶成長技術について説明する。この実験 結果に対する考察は課題を解決する手段にて言及したので、ここでは実験を通し て得られた結晶成長に関する知見を詳述する。

#### 10 <結晶成長技術1>

最初に既存の結晶成長装置を利用した本発明の結晶成長技術に関し、図3A~図3Eのプロセスフローを参照して説明する。第1の工程として、例えばサファイア基板1の(0001)表面上にSiO2膜を形成する。この工程は、例えばモノシランガスと酸素を用いた気相成長により行う。即ち、サファイア基板表明にSiO2膜を気相成長法により直接形成する。次にSiO2膜表面にフォトレジストを塗布して、ストライプ状に目空き部形成領域を感光させて除去する。最後に目空き部をフッ酸(HF)系エッチング液(エッチャント)によるSiO2膜のウェットエッチングで形成する。以上の工程は、通常Siデバイスで採用されている技術を利用するため、説明図面は用意していない。

- 20 次の第3の工程から、図3A~3Dを参照して説明する。まず、第2の工程で得られた目空き部40付SiO2膜4(以降、SiO2膜マスク4と呼ぶ)が形成されたサファイア基板1を窒化物半導体結晶成長炉に入れる。この結晶成長炉は、最新のものが特開平4-164895号(米国特許第5,334,277号)に記載されているが、本発明者は既存のMOCVD装置を利用し、原料ガスの供給路の
- 25 一つをアンモニアガス供給用に用いた。第3の工程にて、炉の圧力を略大気圧 (760Torr )にして、この炉にアンモニア (NH。)ガスを毎分2~5リットル (2~5 SLM)、トリメチルガリウム (TMG)ガスを毎分約10cc(10 s c c m) で連続的に供給し、炉内にセットされたサファイア基板を成長温度1030℃に加熱した。

図3A-3Cは、第3の工程における窒化物半導体たるGaN結晶の成長を時系列的に示す。まず、目空き部40内でサファイア基板表面上にGaNの微結晶50が形成される(図3A)。その形状は基板上にあたかも六角柱が立つように見えるが、この時点で炉からサファイア基板を取り出し、走査電子顕微鏡(SEM)で観察すると、微結晶毎にc軸方向がばらついていることが確認できる。既に説明したとおり、窒化物半導体結晶のエピタキシャル成長はc軸方向に進むため、各微結晶50毎に成長方向は図3Aの矢印が示す如く異なる。

従って、微結晶が成長するにつれて結晶間の成長面が擦れ合い、食い込み合う 現象が生じる。その結果、微結晶から成長してきた複数のGaN結晶は目空き部 10 内にて合体するものの、合体面を中心に結晶内に掛かる応力が原因で多数の転位 を形成する(図3B)。このように目空き部に成長したGaN結晶は、サファイ ア基板とのヘテロ接合界面の原子配列により結晶構造が規定されるため、便宜的 にヘテロエピタキシャル部51と呼ぶ。

このヘテロエピタキシャル部51が目空き部より突出して成長すると、目空き 15 部40の縁に沿うヘテロエピタキシャル部51の側面を新たな成長界面として SiO2膜マスク4上面に沿うようにGaN結晶のホモエピタキシャル成長が始まる(図3C)。即ち、SiO2膜マスク4上面に形成されるGaN結晶は目空き部内及びその上部に成長する結晶とは成長メカニズムが異なる。本発明者は、 SiO2膜マスク4上に形成された領域を便宜的にホモエピタキシャル部52と 呼ぶ。図3Cの断面図をSiO2膜マスク4上面側から見ると、ホモエピタキシャル部52の成長界面には約120°の角度を有する凹凸が形成されていた(図3D)。これはヘテロエピタキシャル部51が六角柱状に成長することに由来するもので、目空き部の縁からSiO2膜マスク4上面ヘテロエピタキシャル部の 成長界面(六角柱の側面)が突出する時間のずれが、ホモエピタキシャル部52の成長開始時刻の差となり、これがホモエピタキシャル部の成長界面の形状に現れたものである。このような成長界面の凹凸を回避する策として目空き部を六角柱状に形成する手法があるが、これについては各論で紹介する。

本発明者は、以上の工程で作製したGaN結晶を電子顕微鏡で観察した結果、 既に説明したようにヘテロエピタキシャル部51に比べてホモエピタキシャル部 52に発生する結晶欠陥の密度が格段に低いことを発見した。図19は、図3Dに相当する透過電子顕微鏡の写真である。この写真の中央付近で縦芳香に走る線はSiO。膜マスク4の開口端部を示すが、これを境に左側の領域に見られる多数の筋状の欠陥が右の領域で殆ど見られないことが確認できる。即ち、結晶欠陥の密度は左側の領域(図3Dのヘテロエピタキシャル部51)で10°~10′cm<sup>-2</sup>、左側の領域(図3Dのホモエピタキシャル部52)で10′~10°cm<sup>-2</sup>の範囲であった。また、成長過程におけるGaN結晶同志の合体はホモエピタキシャル部52においても確認された。この現象は目空き部を平行な複数のストライプとして形成したときに見られたが、上述のように互いの成長界面が凹10 凸を有する場合でも、結晶欠陥を殆ど誘発することなくホモエピタキシャル部は合体し、合体部の欠陥密度も最大10°~10′cm<sup>-2</sup>程度であった。

上述のSiOz膜マスク4を利用した窒化物半導体の新たな結晶成長技術に関 し、本発明者は窒化物半導体を用いた半導体装置の量産技術として図 6 Aの ~(1)と(2)に示すプロセスを提案する。双方の技術とも、ホモエピタキシャ 15 ル部52の合体を利用したものであるが、例えばサファイア又は六方晶系の結晶 構造を有する基板材料1上に複数の目空き部を持つSiOュ膜(又はこれに代わ る非晶質の絶縁膜)マスク4を形成し、窒化物半導体から成る積層構造55を形 成する。図 6 A ~ 図 6 C は、半導体レーザ素子を例挙げているが、光スイッチや 電界効果型トランジスタでも構わない。要は、キャリア注入により素子動作を行 20 う領域をホモエピタキシャル部上に形成することであり、僅かの結晶欠陥にも性 能が左右される素子においては、マスク4上における結晶の合体領域上部を避け て素子動作を行う領域を形成する図6A(2)の構成を採用することが望ましい。 図6Aの(1)及び(2)とも、電極10を形成した後に矢印方向にダイシング を行い、図6日に示すような単体の半導体レーザ素子を得る。因みにこの半導体 25 レーザ素子は、マスク4上に形成されたホモエピタキシャル部 (GaN層)にn 型の不純物をドープしたn型クラッド層62とn型のAl。」。Ga。。。N層から なる光導波層 63、アンドープの In GaN多重量子井戸層からなる活性層 66、 p型のA l o i s G a o s s Nからなる光導波層(図示せず)、 p型のG a Nからな るクラッド層65、p型クラッド層65より高い濃度の不純物を含むp型GaN

のキャッップ層 6 8、 p型電極 1 0 を積層して形成され、 p型のクラッド層 6 5 に埋め込まれて形成された n型のG a N層 6 7 (n型クラッド層と同レベルの不純物を含有)で活性層 6 6 におけるキャリア注入領域を制限する。即ち、この素子では n型のG a N層 6 7が形成されない領域の下部の活性層が実質上の素子動 作に関与するため、この部分をヘテロエピタキシャル部の上方から外していることは、図 6 Aの (1)及び (2)から明らかであろう。なお、図 6 Aの (1)及び (2)の量産技術においては、単体の素子に切り出す前に基板 1 側をラッピングし、n型クラッド層の下面を露出させることでこの面に n型電極 1 1を形成することもできる。図 6 Bの素子構造は、このようにして作製された一例を示すも のである。

#### <結晶成長技術2>

次に本発明に基づく別の結晶成長技術を、図 5 A ~ 図 5 Dのプロセスフローを 参照して説明する。このプロトタイプとなる実験は、既に説明した知見 5 を導出 するためになされたものである。

15 まずSi基板100を酸素雰囲気中で熱酸化して、その表面に非晶質のSiO₂ 膜101を形成する。次に第1の工程として、SiO₂ 膜上にGaN膜成長のための核となるGa原子を形成する。第1の工程を行う手段の一つとして、図5A(1)に示すような断面構造を有する成長炉を利用する。この炉はSi基板を載置するためのホルダ(図示せず)に対向して複数のガス供給ノズルが2次元的に配置されている。ガス供給ノズルは、2種類のガス供給ラインのいずれかに設けられている。また、ホルダとガス供給ノズルとの間にはアパーチャを有するプレートが2枚挿入できるようになっている。このような成長炉を、ガス供給ノズルの配置の特徴から便宜的にシャワー・ヘッド炉と呼ぶ。

まず、シャワー・ヘッド炉内を不活性ガスである窒素ガスでパージし、炉内圧 力を約760Torrに設定した後、表面を酸化したSi基板100を載置する。次に、Si基板とガス供給ノズルの間に2枚のアパーチャ・プレートを挿入する。このとき、上部プレートのアパーチャはSiO₂膜101の核形成位置に合わせ、下部プレートのアパーチャは上部プレートのそれと位置をずらす。この状態で、トリメチルガリウム(TMG)ガスを上部供給ラインから10sccmで連続的

に供給し、下部プレートを図5A(1)に示す矢印方向にスライドして、瞬間的にTMGガスを $SiO_2$ 膜101表面上に供給する。これにより、 $SiO_2$ 膜101表面の核形成位置のみにGa原子の液滴からなる核53が形成し、表面全体へのGa原子の付着は実質上抑止できる。

第2の工程では、更にアンモニア(NH<sub>3</sub>)ガスを下部供給ラインから2~5 SLMで供給し、この状態で2枚のアパーチャ・プレートを取り外す。これと同時にSi基板100をホルダから約1000℃に加熱する(図5B参照)。これにより、核53形成位置を中心にGaN結晶の成長が開始し、六角柱状の結晶54がSiO2膜101上に形成される(図5C)。図20は、図5Cに相当する 走査電子顕微鏡(SEM)写真であり、SiO2膜101上に形成されたGaN 単結晶が、六角柱状であることが明らかに判る。

ここで、本発明者は結晶 5 4 が S i O 2 膜 1 0 1 表面全域を覆う前に結晶成長を止め、結晶 5 4 が形成されない S i O 2 膜 1 0 1 表面を部分的にエッチングして S i 多層膜からなる別の半導体素子を形成することを提案する。このような手法によれば、図 6 C に示されるように窒化物半導体の積層構造 5 5 からなる素子とその駆動回路 7 0 を同一の S i 基板 1 0 0 上にモノリシックに形成することができる。この場合、駆動回路 7 0 を構成する導電性半導体層を積層構造 5 5 の下部に位置する n 型半導体層に接合するように形成し(図示せず)、積層構造 5 5 上部に位置する p 型電極 1 0 と駆動回路 7 0 との間にボンディング 7 1 を形成することで半導体レーザモジュール等のハイブリッド素子が実現できる。

また、第2の工程にてSiO2膜101表面に結晶54を可能な限り(即ち、表面からはみ出さない範囲で)大きく成長させる。この後、第3の工程として、HF系のエッチャントでSiO2膜101を溶解し、結晶54とSi基板100とを分離する。これにより、GaN単結晶からなる新たな基板材料が実現できる。この基板材料は、窒化物半導体のエピタキシャル成長用基板として最も優れているとされるSiCよりも低結晶欠陥密度が低い。従って、第3の工程で得られるGaN基板は窒化物半導体のデバイス作製用として、格子整合や転位抑制の観点でSiCに勝るものである。

この基板材料を用いて形成した半導体装置の一例を、図6日に示す。仕様は、

結晶成長技術 1 で述べた半導体レーザ素子と概ね同じであるが、 n型の不純物をドープした n型クラッド層 6 2 を n型不純物をドープした G a N基板で構成する点が異なる。このように G a N基板上に窒化物半導体層をエピタキシャル成長させて素子を形成すると、積層される各半導体層の格子整合が取り易くなる一方、

5 光学的領域を構成する半導体層に圧縮歪や引張歪を加える格子不整合系の素子 (pseudomorphic device)を構成したときも、格子不整合層導入に伴う積層欠陥 の発生を抑制し易くなる。

上述の第1の工程は、例えばイオンビーム照射によっても実行できる。この例を図5 A (2)を参照して説明する。表面に非晶質のSiO₂膜101を形成したSi基板100を二次イオン質量分析装置(SIMS)に載置し、Gaイオンを加速電圧1kV、照射量1×10<sup>13</sup>ions/cm²でSiO₂膜表面に照射した。ここで利用したSIMSは、一般にstatic SIMSと呼ばれるもので、試料表面の第1原子層や吸着層の計測に用いられるものである。このSIMSは電流密度10<sup>-5</sup>~10<sup>-3</sup>mA/cm²のイオンを0.5~5keVのエネルギーで試料に照射するが、別の種類のSIMSには電流密度1~100mA/cm²のイオンを5~30keVのエネルギーで照射するものもある。後者の装置はイオン照射により試料表面をスパッタするため、SiO₂膜上への核形成に不適である。

SiO₂ 膜表面へのGaイオン照射は、イオンビームの直径がSiO₂ 膜表面 にて100 Åとなるようにイオン光学系で絞り込み、照射時間は約1秒とした。 照射時間の制御は、イオン光学系に設けられたビーム・ディフレクタでイオン・ビームを偏向して行った。このようにしてSiO₂ 膜表面にGa原子からなる核53を形成した後、Si基板100をSIMSから取り出し、上述のシャワー・ヘッド炉に移して第2の工程に入る。このとき、炉内は不活性ガスである窒素 (N₂) でパージされており、またアパーチャ・プレートは外されている。Si 基板をシャワー・ヘッド炉に載置した後、トリメチルガリウム(TMG)ガスを上部供給ラインから10sccmで、アンモニア(NH₃)ガスを下部供給ラインから2~5 SLMで夫々供給し、同時にSi基板100をホルダから約1000℃に加熱する(図5B参照)。後は、上述の第2の工程と同じである。

以上に述べたイオンビームで核を形成する方法では、static SIMS を利用したが、これと同じ電流量及びエネルギー(加速電圧)でイオン・ビーム を照射できる装置であれば、他の装置を利用してもよい。また、イオン・ビーム で核を形成する方法は第1の工程からシャワー・ヘッド炉で行う方法に比べ、

5 Si基板をイオン・ビーム照射装置からシャワー・ヘッド炉(又はこれに代わる 結晶成長炉)に移す手間は掛かるが、核形成領域が任意に設定できる点や、シャワー・ヘッド炉のアパーチャ・プレートが不要な点(即ち、結晶成長炉の構成が 簡素になる)点で有利である。

#### 2. 半導体装置への応用

10 以下、総論にて説明した本発明の結晶成長技術を応用した半導体装置の製造方法を各実施例において詳細に説明する。なお、各実施例は半導体光素子の一つである半導体レーザ装置をモデルとして説明する。

#### <実施例1>

本発明の半導体装置の一実施例を図7A及び図7Bにより説明する。図7Aに 15 おいて、例えば(0001)C 面を有するサファイア(α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)単結晶基板 1 上に、 GaN バッファ屬 2. n型GaN 光導波屬 3 まで有機金属気相成長法により結晶成長 する。その後、図7Bに示した、ストライプ上の窓領域を少なくとも2つ設けた 形状の絶縁膜マスク4のパターン(目開き部)40をリソグラフィーとエッチン グにより形成する。このとき、絶縁膜マスクのストライプ方向を該サファイア基 20 板 1 の(11-20)A面と平行な方向に設定しておく。次に、絶縁膜マスクパターン 4 で形成された2つの窓領域に対して、n型GaN 光導波層5を選択成長し、中央に 設けた絶縁膜マスク上において横方向に合体させて、平坦な一つの矩形状の光導 波屬とした後に、引き続いてAlGaN 光分離閉じ込め層とGaN 量子障壁層及び GalnN 圧縮歪量子井戸層からなる圧縮歪多重量子井戸活性層 6, p型GaN 光導波 25 層 7, p型GaInN コンタクト層 8 を順次設ける。次に、リソグラフィーにより、 絶縁膜マスク9を設けて、p側電極10とn側電極11のパターンを蒸着する。 最後に、ストライプに垂直な方向に劈開して共振器面を切り出し、スクライブに より素子を分離して図7Aに示す素子縦断面(図7BのB-B'断面)を得る。 本実施例によると、絶縁膜マスクの幅と窓領域の幅を調節することにより、光 導波層 5 の上に設ける発光活性層の幅を 5 μm以上に設定したときには利得導波型構造とすることができ、該発光活性層を 1 ~ 3 μmの範囲としたときには埋め込み B H 構造の屈折率導波型構造として設けることができた。本発明の手法では、選択成長用の絶縁膜マスク窓領域では従来と同程度の結晶欠陥密度 1 0 ° ~ 1 0 ''/c m² の範囲であるのに対し、絶縁膜マスク上ではホモエピタキシャル成長を実現でき結晶欠陥密度を 1 0 ' ~ 1 0 ° / c m² の範囲かそれよりも小さい範囲に低減できた。本素子構造では、電流狭窄は絶縁膜 9 で行っているが、活性層 6 の横方向に見た場合、さらに絶縁膜マスク上の活性層における中央領域とその外側の領域では内部光損失が大きく異なるので、レーザ光を損失によっても3 での外側の領域を制限していることになる。本実施例における、B H 屈折率導波型構造の素子では、利得導波型構造よりも低閾値動作が達成でき、閾値電流は利得導波構造の素子よりも 1/3 ~ 1/4 にまで低減できた。本素子は、従来のバルク成長により形成した素子よりも低閾値高効率でレーザ動作し、室温における発振波長は 4 1 0 ~ 4 3 0 n mの範囲であった。

15 また本実施例の変形例を図7C(図7BのB-B'断面)により説明する。素子の作製工程や絶縁マスク4のパターン40は上述のそれと概ね同じであるが、p型コンタクト層8まで成長した後、リソグラフィーとエッチングによりp型光導波層7にリッジストライプを形成する。このとき、リッジストライプの底部幅を3~7μmの範囲とする。さらにリッジストライプの両側に埋込層12を形成20 する。この埋込層12は、絶縁膜を利用して選択成長させたn型Ga電流狭窄層としても、誘電体絶縁膜そのもので形成してもよい。絶縁膜9を設けて電極10、11を形成する工程は上述のとおりであり、その結果として図7Cに示す素子縦断面を得る。

図7 Cに示す構成では、発光活性層内における低欠陥密度で低光損失の中央領 25 域にのみ電流を注入するリッジストライプ構造を有しているので、有効な電流注 入と安定な屈折率分布を達成できる。このため図7 Aに示すBH屈折率導波型構 造と同等の閾値電流か或いはそれよりも低い値を得た。この素子は低閾値高効率 でレーザ動作し、室温における発振波長は410~430 nmの範囲であった。

< 実施例 2 >

WO 97/11518 2 6 PCT/JP96/02663

本発明の半導体装置の他の実施例を図8A及び図8Bにより説明する。実施例1と同様に素子を作製するが、実施例1の導波路構造用絶縁膜マスクの他にダミー用パターンも加えて、図8Bに示す絶縁膜マスク4のパターン(目開き部)40を形成する。このダミーパターン上に成長する結晶層と中央に設ける導波路用の結晶層が互いに合体しないように、絶縁膜マスク幅や間隔を設定しておく。ダミーパターン(両脇の目開き部)に成長した結晶層には電流を流さないように、絶縁膜9でカバーしておく。その他は、実施例1と同様のプロセスを経て、図8Aに示す素子縦断面(図8CのC-C)断面)を得る。

本実施例では、実施例1の導波路構造に対して、ダミーとなる結晶層を設ける 10 ことにより、中央の導波路を形成する結晶層の品質や形状を向上させた。ダミー パターンの外側における結晶成長条件には、あまり影響を受けずに、異常成長や 成長速度の不安定さを解消して、平坦で平滑な側面や上面を有する矩形状の光導 波路を形成できた。これにより、より低損失でレーザ光を導波できるようになり、 さらに低閾値で高効率で動作させることができた。この結果、実施例1より少な 15 くとも閾値電流を2/3から1/2の範囲に低減することが可能であった。本素 子は、室温において発振波長410~430nmの範囲でレーザ動作した。

図8 Cには、本実施例の変形例を断面図で示す(図8 BのC-C'断面)。素子の作製工程は概ね図8 Aの場合と同じであるが、層8まで形成した後、図7 Cに示した素子と同様に埋込層(例えば、電流狭窄層)12を設ける点が異なる。

20 さらに、ダミーパターンに成長した結晶層には電流を流さないように、絶縁膜9でカバーする。図8 Cに示す素子を図7 Cのそれと比較すると、中央の導波路を形成する結晶層の品質や形状を向上させることができ、図7 Cの素子より少なくとも閾値電流を2/3から1/2の範囲に低減できた。本素子は、室温において発振波長410~430 nmの範囲でレーザ動作した。

#### 25 < 実施例 3 >

本発明の半導体素子の他の実施例を図9A及び図9Bにより説明する(ここで、図9Aは図9BのD-D'断面)。素子の形成は実施例2における図8Cと同じ結晶成長で行うが、絶縁マスク4のパターン(目開き部)40は図9Bに示すようにストライプ状ではなく、周期的な長方形状の窓領域を2次元的に配列したも

のとする。本実施例では、実施例4に比較して、中央の導波路における発光活性 層6の結晶欠陥密度をさらに低減した。レーザ光を導波するストライプ構造は、 中央の絶縁膜マスク上に相当する活性層中央領域に形成して電流狭窄を行うが、 発光活性層全体において結晶欠陥密度は小さいことが望ましい。このため、活性 5 層全体に対して、ホモエピタキシャル成長できる領域の割合を大きくするのが有 効であり、中央の導波路構造を作製するにあたっては、選択成長用の絶縁膜マス クにおいて長方形状の窓領域が占める割合をできるだけ小さくしていくことによ り対応できる。本素子では、図8 Cの素子よりも相対的に発光活性層や光導波層 の結晶欠陥を低減することができたので、低閾値高効率動作をさらに図ることが 10 可能であり、閾値電流も1/2から1/3に低減できた。本素子は、室温におい て発振波長410~430 nmの範囲でレーザ動作した。

本実施例の変形例を図9 Cにより説明する。この例では、素子のD-D'断面は図9 Aに準じるものの、絶縁膜マスク4のパターン40が異なる。即ち、結晶のダミー成長に係る両端の列のパターン(目開き部)は長方形に形成されるが、中央の導波路構造に対応する選択成長用のパターン(目開き部)は正六角形状に形成される。

ここで目開き部の形状について簡単に説明する。本実施例では、下地となる結晶領域の表面を露出させるために絶縁膜4に形成される目開き部(又は窓領域とも呼ぶ)の形状を正方形や長方形を含む四角形とするか、或いは正六角形を含む 六角形の形状にして周期的に設けている。これにより、互いに隣接する目開き部から絶縁膜上にホモエピタキシャル成長してきた結晶層が当該絶縁膜上で容易に合体して一つの光導波層や発光活性層を形作る。特に六方晶系Wurtzite構造の III-V族半導体である窒化物半導体材料(Nitride Semiconductor materials)は、個々の目開き部内において、六角柱状の形状を保ってエピタキシャル成長する。従って絶縁膜上でのホモエピタキシャル成長が始まる界面も六角柱の側面として形成される。

図9 Cに示す絶縁膜マスク4では、六方晶系の結晶が成長する性質を反映して、 正六角形状の目開き部(窓領域)に成長した結晶層が互いに合体し易くなり、当 該合体部が結晶欠陥を取り込む割合が格段に減少する。このため、中央の導波路 構造を形成する光導波層や発光活性層の結晶欠陥密度が図9Bの絶縁膜マスクを 採用した素子より小さくなり、その結果、低閾値高効率動作が可能となり、閾値 電流も2/3から1/2の範囲に低減できた。本素子も、室温において発振波長 410~430nmの範囲でレーザ動作した。

#### 5 < 実施例 4 >

本発明の他実施例を図10A及び図10Bにより説明する。素子の作製は実施例2に準じるが、図10Bに示すように、中央部の導波路構造を横に並べてアレイ状に形成するための絶縁膜マスク4のパターン40を設けておく。これにより、実施例2の中央部導波路を並列にしたストライプを形成し、フェーズド・アレイ10 導波路構造を作製する。図10Aは図10BのE-E'断面を示す。

本実施例では、中央部3つの導波路構造に伝搬したレーザ光は、位相整合条件を満たすことで基本モードとして外部に出力させることが可能であった。この結果、実施例1乃至3の場合よりも高出力動作を実現し、実施例2で得られた最高光出力より少なくとも3~5倍の高出力を可能とした。本素子は、室温において15 発振波長410~430 nmの範囲でレーザ動作した。

#### <実施例5>

本発明の他実施例を図11A及び図11Bにより説明する。素子の作製は実施例1にほぼ準じるが、まず基板1上に例えばGaN バッファ層2, アンドープGaN 層13, アンドープGaInN/AlGaN - DBR構造高反射膜14 (DBR=20 Distributed Gragg Reflector), n型GaN 光導波層3を結晶成長する。さらに、図11Bに示すように、正六角形状の絶縁膜マスクと窓領域をその周辺に設けておく。次に、実施例1と同様にして層8まで形成した後引き続いてアンドープGaInN/AlGaN - DBR構造高反射膜15を選択成長する。DBR構造高反射膜15はDBR構造高反射膜14と同様、複数のGaInN層とA1GaN層とを交互に積層して成る積層構造を有する。

本実施例のように、垂直共振器構造(定義は後述する)を有する半導体レーザ 素子を作製する場合、DBR構造高反射膜14と15とで、GaInN層及び AlGaN層の少なくとも一方の元素組成比(Ga:InやAl:Ga)を変え ることによりそれぞれの積層構造全体は反射率が異なるようにすることが望まし い。例えばDBR構造高反射膜15上面をレーザ出射端面とする本実施例では、 DBR構造高反射膜15の反射率をDBR構造高反射膜14のそれより低くする ことが望ましい。また、DBR構造高反射膜14は、活性層6を歪み量子井戸構 造や歪超格子構造とする場合、基板側に設けられたバッファ層2と活性層6との 5 応力補償に利用することもできる。

再び半導体レーザ素子作製プロセスの説明に戻る。

層15と層8及び層7をエッチング除去してリッジストライプを形成した後に、層12を埋め込み、絶縁膜9を形成する。上部のDBR構造高反射膜15は、絶縁膜9を設けた後に、誘電体DBR構造高反射膜として設け、エッチングして図11Aのように形成する。その後、p側電極とn側電極を蒸着して、ストライプに垂直な方向に劈開して共振器面を切り出し、スクライブにより素子を分離して図11Aに示す素子縦断面を得る(図11BのF-F'断面)。

本実施例では、上面が平坦で平滑な正六角形状の結晶層により中央の絶縁膜マスク上に形成する導波路を形成でき、その光導波層上に発光活性層を設けることにより、面発光用の垂直共振器構造(基板1の主面に対し略垂直方向に形成されたレーザ発振のための共振器構造)が作製できた。本実施例が示す半導体レーザ素子は、基板1の主面に対し略平行にレーザ発振のための共振器構造を形成した前述の実施例1乃至4の半導体レーザ素子と構成が異なり、レーザ光を基板1主面に直交させるように発振するという機能的な特徴を有するものである。本素子では、DBR構造高反射膜によって、端面(DBR構造高反射膜15の上面)の反射率を95~99%以上の高い値に安定に設定でき、実施例1から4に示した素子(活性層側面にレーザで射端面を有する)と比較すると、最も閾値電流を小さくできた。実施例3の素子に比べて、少なくとも閾値電流を1/10から1/30に低減することが可能であった。本素子は、室温において発振波長410~25430nmの範囲でレーザ動作した。

#### <実施例6>

本発明の他実施例を説明する。本実施例では、サファイア( $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$ ) 基板の代わりに、基板 1 を六方晶系Wurtzite構造であり基板面方位が(0001)C 面である n型の炭化珪素( $\alpha$ -SiC) として、その上にn型GaN バッファ層を設けて、その

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER.

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.